

⑪公開特許公報(A) 昭60-155148

⑫Int.Cl.

C 07 C 57/03
 B 01 J 23/44
 C 07 C 51/25
 57/04

識別記号

庁内整理番号

8318-4H
 7059-4G

⑬公開 昭和60年(1985)8月15日

8318-4H 審査請求 未請求 発明の数 1 (全8頁)

⑭発明の名称

オレフィンの α , β -不飽和カルボン酸への酸化に於ける増加した選択性

⑮特 願 昭59-256604

⑯出 願 昭59(1984)12月6日

優先権主張

⑰1983年12月7日⑯米国(US)⑮559056
 ⑰1984年10月29日⑯米国(US)⑮664564

⑰發明者

ジームズ イー ラ アメリカ合衆国19086ペンシルバニア州ワーリントン
 イオンズ クーパー ドライブ 211

⑱出願人

サンテック インコー アメリカ合衆国ペンシルバニア州19103フィラデルフィア
 ボレーテッド マーケットストリート1801

⑲代理 人

弁理士 佐々井 弥太郎 外1名

明細書

1. 発明の名称 オレフィンの α , β -不飽和カルボン酸への酸化に於ける増加した選択性

2. 特許請求の範囲

1. 活性化パラジウム金属触媒の存在下で、遊離基禁止剤の存在下で液体媒体中で、空気又は酸素と混合された C_2 ~ C_6 オレフィンを酸化することからなり、上記触媒が上記液体媒体中で支持されたパラジウム金属触媒を上記の又は異なる C_2 ~ C_6 オレフィンと、少なくとも約 60 °C の温度で少なくとも約 10 分間実質的に酸素の非存在下に於いて接触させることによって活性化されているものである、又はこの活性化の後に上記酸化を行なうことからなる方法である、 α , β -不飽和カルボン酸の製造方法。

2. 先ず、支持されたパラジウム金属触媒を C_2 ~ C_6 オレフィンと液体媒体中に於いて、少なくとも約 60 °C の温度で少なくとも約 10 分間実質的に酸素の非存在下に於いて接触させることによって活性化し、そしてその後に上記活性化された

触媒を、遊離基禁止剤の存在下で上記液体媒体中で、空気又は酸素と混合された上記 C_2 ~ C_6 オレフィンと接触させ、これにより上記オレフィンを対応するカルボン酸に酸化することからなる α , β -不飽和カルボン酸を製造する特許請求の範囲第1項に記載の方法。

3. 触媒が本質的に酸素の非存在下で活性化される特許請求の範囲第2項に記載の方法。

4. 触媒が上記オレフィンとの連続的な接触によって活性化状態に保たれる特許請求の範囲第2項に記載の方法。

5. 触媒が上記オレフィンの約 1~100 気圧の圧力下に上記オレフィンで活性化される特許請求の範囲第2項に記載の方法。

6. 触媒が上記オレフィンで約 60 °C ~ 150 °C の温度で少なくとも 10 ~ 120 分間活性化される特許請求の範囲第2項に記載の方法。

7. オレフィンがプロピレンであり、カルボン酸がアクリル酸である特許請求の範囲第2項に記載の方法。

特開昭60-155148(2)

トル当たり約 0.001~1.0 g である特許請求の範囲第2項に記載の方法。

16. 活性化パラジウム金属触媒の存在下で、遊離基禁止剤の存在下で液体媒体中で、空気又は酸素と混合された C₂ ~ C₆ オレフィンを酸化することからなり、上記触媒が上記液体媒体中で支持されたパラジウム金属触媒を上記 C₂ ~ C₆ オレフィンと、少なくとも約 60 °C の温度で少なくとも約 10 分間実質的に酸素の非存在下に於いて接触させることによって活性化されているものである、α, β-不飽和カルボン酸の製造する特許請求の範囲第1項に記載の方法。

17. 触媒が本質的に酸素の非存在下で活性化される特許請求の範囲第16項に記載の方法。

18. 触媒が上記オレフィンとの連続的な接触によって活性化状態に保たれる特許請求の範囲第16項に記載の方法。

19. オレフィンがプロピレンであり、カルボン酸がアクリル酸である特許請求の範囲第16項に記載の方法。

8. オレフィンがイソブチレンでありカルボン酸がメタクリル酸である特許請求の範囲第2項に記載の方法。

9. オレフィンがブテンー1であり、カルボン酸がクロトン酸である特許請求の範囲第2項に記載の方法。

10. 酸化が上記 α, β- 不飽和カルボン酸を生成するに必要とされる化学量論量のオレフィン及び酸素と共に実施される特許請求の範囲第2項に記載の方法。

11. パラジウム金属の為の支持体が炭素又はアルミナである特許請求の範囲第2項記載の方法。

12. 酸化が少なくとも約 25 °C で行なわれる特許請求の範囲第2項に記載の方法。

13. 遊離基禁止剤がブチル化されたヒドロキシトルエンの特許請求の範囲第2項記載の方法。

14. 遊離基禁止剤が 2,2'-メチレンビス (4-メチル-6-tert-ブチルフェノール) である特許請求の範囲第2項に記載の方法。

15. 使用される遊離基禁止剤の量が水性媒体リット

20. オレフィンがイソブチレンでありカルボン酸がメタクリル酸である特許請求の範囲第16項に記載の方法。

21. オレフィンがブテンー1であり、カルボン酸がクロトン酸である特許請求の範囲第16項に記載の方法。

22. 酸化が上記 α, β- 不飽和カルボン酸生成するに必要とされる化学量論量のオレフィン及び酸素と共に実施される特許請求の範囲第16項に記載の方法。

23. パラジウム金属の為の支持体が炭素又はアルミナである特許請求の範囲第16項記載の方法。

24. 触媒が上記オレフィンの約 1~100 気圧の圧力化に上記オレフィンで活性化される特許請求の範囲第16項に記載の方法。

25. 触媒が上記オレフィンで約 60 °C ~ 150 °C の温度で少なくとも約 10 ~ 120 分間活性化される特許請求の範囲第16項に記載の方法。

26. 酸化が少なくとも約 25 °C で行なわれる特許請求の範囲第16項に記載の方法。

27. 遊離基禁止剤がブチル化ヒドロキシトルエンである特許請求の範囲第16項記載の方法。

28. 遊離基禁止剤が 2,2'-メチレンビス (4-メチル-6-tert-ブチルフェノール) である特許請求の範囲第16項に記載の方法。

29. 使用される遊離基禁止剤の量が水性媒体リットル当たり約 0.001~1.0 g である特許請求の範囲第16項に記載の方法。

30. 先ず、支持されたパラジウム金属触媒を C₂ ~ C₆ オレフィンと液体媒体中に於いて、少なくとも約 60 °C の温度で少なくとも約 10 分間実質的に酸素の非存在下に於いて接触させることによって活性化し、そしてその後に上記活性化された触媒を、遊離基禁止剤の存在下で上記液体媒体中で、空気又は酸素と混合された異なる C₂ ~ C₆ オレフィンと接触させ、これにより上記オレフィンを対応するカルボン酸に酸化することからなる α, β- 不飽和カルボン酸を製造する特許請求の範囲第1項に記載の方法。

31. 触媒が本質的に酸素の非存在下で活性化され

る特許請求の範囲第30項に記載の方法。

32. 触媒が上記酸化されるオレフィンとの連続的な接触によって活性化状態に保たれる特許請求の範囲第30項に記載の方法。

33. 触媒が上記オレフィンの約1~100気圧の圧力下に上記オレフィンで活性化される特許請求の範囲第30項に記載の方法。

34. 触媒が上記オレフィンで約60℃~150℃の温度で少なくとも約10~120分間活性化される特許請求の範囲第30項に記載の方法。

35. 活性化パラジウム金属触媒の存在下で、遊離基禁止剤の存在下で液体媒体中で、空気又は酸素と混合されたC₃~C₆オレフィンを酸化することからなり、上記触媒が上記液体媒体中で支持されたパラジウム金属触媒を異なるC₃~C₆オレフィンと、少なくとも約60℃の温度で少なくとも約10分間実質的に酸素の非存在下に於いて接触させることによって活性化されるものである、α, β-不飽和カルボン酸を製造する特許請求の範囲第1項に記載の方法。

クリル酸及びクロトン酸に酸化できる。

(関連する出願)

本発明の主題は以下の同日出願のものと関連する。ライオン等の「触媒によるオレフィンのα, β-不飽和カルボン酸への酸化」及び「オレフィンのα, β-不飽和カルボン酸への酸化に於ける増加した選択性」

又本発明は他の酸化方法でここに記載の触媒系が使用される以下の出願に関連する。

「プロピレンの酢酸アリルへの触媒による酸化」「ブテンを線形アセテート類に酸化する方法」
(従来の技術と解決しようとする問題点)

カーボンブラック上に支持されたパラジウム金属触媒を用いる1段階に於けるプロピレンのアクリル酸への酸化は、米国特許3624147に記載されている。しかしながらこの方法は変換されたプロピレンの量に基づき60%又はそれ以下の収量を特徴とし、運転温度は一般に90℃を越え、そして高压で行なわれる。しかも実質的な量のCO₂が組まない副生物として報告され、また低い反応速度

36. 触媒が本質的に酸素の非存在下で活性化される特許請求の範囲第35項に記載の方法。

37. 触媒が酸化される上記オレフィンとの連続的な接触によって活性化状態に保たれる特許請求の範囲第35項に記載の方法。

38. 触媒が上記オレフィンの約1~100気圧の圧力下に上記オレフィンで活性化される特許請求の範囲第35項に記載の方法。

39. 触媒が上記オレフィンで約60℃~150℃の温度で少なくとも約10~120分間活性化される特許請求の範囲第35項に記載の方法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明はα, β-不飽和カルボン酸を生成するためのオレフィンの酸化方法に関する。より詳しくは本発明は新規なオレフィン活性化パラジウム触媒及び遊離基禁止剤(フリーラジカルインヒビター)の存在下にプロピレンをアクリル酸に酸化する改良方法に関する。

同様にイソブチレン及びブテン-1が夫々メタ

が報告されている。

同様の方法が、J. Catal. 173 (1972)にシーマン等によって報告されており、ここでパラジウムアラック及びパラジウム活性化木炭がプロピレンをアクリル酸に変換するのに使用されていた。しかしパラジウム金属を基にして化学量論的非触媒変換のみが教示されており、従って上記米国特許よりも更に効果の少ない方法を与えていた。

更に例えば水素、低級アルコール類、ヒドラジン、又は種々のオレフィンなどの還元剤を用いる、例えばパラジウム塩の還元による支持されたパラジウム金属触媒の慣用の調製方法が数つかの特許に記載されている。例えば米国特許3275680(Holzrichter)又は4435598(Hinnenkamp)を参照。これらは水素又はヒドラジンでパラジウム塩を還元することを教えている。米国特許4016200(Onoda)は同様にパラジウム化合物がホルマリン、ヒドラジン、水素、メタノール、又はエチレン、プロピレン、ブテンなどのオレフィンを還元剤として用いてパラジウム化合物をパラジウム金属に還元出

特開昭60-155148(4)

来ることを教えている。同様に、米国特許3870713(Scharfe)はこれもまた水素、アルコール、オレフィンなどを還元剤として用いてパラジウム及び他の金属塩を金属触媒に還元することを教えている。しかしながらこれらの引用例の何れも独特の時間及び温度条件の基でオレフィンにより高度に活性化されたパラジウム金属種の調製を教示しておらず、またこれらの触媒がこれまで可能であったよりもより温かく運転条件下でオレフィンを α 、 β -不飽和酸に酸化するための方法に驚くほど効果的であることを教えていない。最後にF.R.Hartley「ザケミストリーオブプラチナアンドパラジウム」ウイリーアンドサンズ380-390頁及び412-417頁(1973)はパラジウムクロライドとのエチレンの錯体の形成を開示しておりパラジウム¹²金属触媒を与えていている。しかしながら以下に記載されるようにエチレン又はクロライドの使用及びパラジウム¹²金属触媒の形成はここに特許請求された望まれる生成物の形成の目的の為には本発明の触媒を脱活性化することが分かった。

上に述べた本明細書と同時出願の、そのせんぶを参照によりここに取り入れる米国特許出願(ドケットNo.83-046 CIP-1)は少なくとも約60°Cで少なくとも約10分間C₃~C₆オレフィン好ましくはプロピレンで活性化することにより予備処理された支持されたパラジウム触媒を使用する温和な反応条件下で水性媒体中で空気又は酸素でプロピレンを直接アクリル酸に酸化する改良方法が記載されている。酸化反応は次に少なくとも約25°Cの温度で予備処理された触媒の存在下に続けられ、これによってアクリル酸は上記の先行技術と対照的に高い速度及び選択性で回収される。

本発明の目的はこのように下記のある種の遊離基禁止剤を使用する前記オレフィン酸化方法の改良を更に提供するものである。

本発明の目的は更に同様な方法でイソブチレンをメタクリル酸にそしてブテンー-1をクロトン酸に酸化することである。

(問題を解決する手段)

本発明に従って α 、 β -不飽和カルボン酸例え

ばアクリル酸を形成するプロピレンなどのオレフィンの選択性が、以下と一緒に連続中の出願(Doctet No.83-046 CIP-1)に記載される炭素又はアルミニナ上に支持されたオレフィン活性化パラジウム触媒の使用によって得られるものよりも、酸化が加えられた遊離基禁止剤の存在下に於いて行なわれる時には更に強められることがわかった。前記の酸化をこれらのの存在下に於いて実施することによってアクリル酸への選択性が約82~93%で、即ち活性化触媒のみの使用よりも約5~12%増強されて得られることが発見された。従ってこの手段を用いたり、又はそれを組み合わせた生物が驚くほど效率が高くなる。この同じ触媒系はこれらの遊離基禁止剤との組み合わせにおいては、イソブチレンをメタクリル酸へ、そしてブテンー-1をクロトン酸へ酸化するのにも同様に効果的である。

従って約3~6個の炭素原子を有するオレフィンを本発明で使用できる。

上に記載したように本発明はある種のオレフィン類、主としてプロピレンをそれらの対応する酸へ、予備処理された支持されたパラジウム触媒の

存在下に於いて酸化する新規な方法を更に改良することに関するものであるが、上記改良は酸化を、空気又は酸素で水性媒体中でブチル化されたヒドロキシトルエン(BHT)などの遊離基禁止剤の存在下で実施することからなる。

プロピレンをアクリル酸に酸化する一般的な方法は、先行技術に適切に記載されておりここに述べる必要はない。以下に詳細に論述される新規な方法によって製造される触媒を使用して、触媒を出願人の特許請求された表面活性剤系と組み合わせてプロピレンのアクリル酸への酸化反応を約25~125°Cの範囲の温度で1~100気圧の圧力に於いて特に実施することが出来るということである。米国特許3824147に使用したずっと苛酷な条件と対比して、好ましくは25~80°Cの温度及び1~10気圧の圧力を使用できる。この触媒及び表面活性剤系の組合せの結果、選択性、及び従って生成が以下の実施例に示されるように触媒のみの使用よりも有意義に増加される。

本方法の一つの好ましい具体例に於いて、反応

速度を増加させそして同時に反応器容量を減少させるために反応を液体反応媒体が固定触媒床を下方に通過させられアクリル酸生成物が底から回収される細波床反応器中で反応を実施するのが有利であることが分かった。別の方針としては酸化反応はガス及び溶媒を循環しつつ、エピュレーティング床触媒を使用して実施することが出来る。

本発明の触媒が製造される出発物質は炭素又はより好ましくないものとしてアルミナなどの支持体上の金属状態の任意の細かく分割されたパラジウム、例えばイングランゲイントリーズ又はジョンソン マセイインコーポレーテッドなどの標準の触媒業者から入手出来る市販されている 5%, 10%, 20% の炭素上パラジウムである。「パラジウム金属触媒」又は「金属状態のパラジウム」という用語は商業的に、又はシャフレ等の米国特許 3970713 又はホルツリヒター等米国特許 3275680 などに示されるものによってのいずれかの還元手段で、それらの塩から造られたパラジウム触媒であって後に普通の工程手順に於いて大気に晒され

ていたパラジウム触媒を意味する。出願人は特に理論によって縛られることを意図しないがパラジウムの還元に続く先行技術の還元された触媒を取り扱い使用する通常の過程に於いて、大気に対する露出のおかげで、パラジウム表面種の或る割合が酸化するようになる。出願人の新規なオレフィン活性化触媒の調製に出発物質として使用されるのはこの空気に晒されたパラジウム触媒である。(「表面種」とは触媒技術に於いて当業者により認められているように触媒自身の表面に見いだされている任意のパラジウムの種を意味する。)

又出願人はいかなる特定の理論によって縛られることを意図しないが、この部分的に酸化された上記のパラジウム表面が出願人の発明に従ってプロピレンと接触されるときこれはまず 0 面を有する高度に活性のパラジウム金属位置にまず変換され、そしてついにプロピレンが本発明の活性化された触媒である新規な表面活性種を形成するのはこれらの位置と共に進行なわれる所以ある。

市販の還元されたパラジウムが例えば空気に対

する通常の取り扱い及び露出の基で再酸化されるという証拠として本発明の新規活性化触媒に於いて、例えば商業的に還元されたパラジウム金属触媒で出発し、以下に記される酸素のない条件下で触媒を活性化^{する}^{3の}に使われる 2 部のアプロビレンが 1 部のアセトン及び 1 部の活性触媒種を生じる。

上に定義された炭素又はアルミナ支持パラジウム金属触媒をアプロビレン又は類似のオレフィン類により本発明で使用される活性化された酸化触媒を調製する場合に於いて、この活性化処理が少なくとも約 60 °C, 150 °Cまでの温度、好ましくは約 65 ~ 85 °Cの温度で約 10 分 ~ 約 120 分、好ましくは少なくとも約 30 ~ 60 分、以下に記載される酸素のない条件下で実施されることが必須である。これは一般に少なくとも約 1 気圧、約 100 気圧迄の^{アプロビレン}圧力に於いて実施されるが約 2~20 が好ましい。これらの触媒がこのように活性化された炭素上パラジウムである時にこれはアプロビレンを酸化する目的で約 60 °C^{以下}で、そうでないならはずっと反応性^{約 25 °C以上で}の低いものであるのにここでは^{驚くほど}活性であ

る。前に述べたようにアクリル酸に対する選択性はこの処理によって驚くほど出願人の定義する表面活性剤系の使用によって更に強められる。従って「活性化されたパラジウム金属触媒」という用語は本発明の目的には上の方法に従って造られた触媒で、アプロビレンをアクリル酸により速く酸化することが出来そして支持された既知のパラジウム触媒よりもより速くかつより低い温度で、アプロビレンをアクリル酸に酸化することが出来る触媒を意味する。

上に述べた触媒の調製の間には触媒から最大の活性を導き出すためには、活性化が酸素の実質的な非存在下に於いて、そして好ましくは^{本質的に}酸素のない条件下に実施されることが必要である。当業者によって容易に決定される程度の小量の酸素の存在は、上記の市販の触媒よりも概らかより温かな条件下で性能を發揮する触媒を生じることが出来るけれども、最大限の完全な利点は触媒を少なくとも商業的に可能な水準内に於いて出来るだけ酸素のない条件下で活性化することによって導き出

される。

これらの酸素のない条件は既知の方法、例えば脱気水、又は溶媒及び純粹なオレフィンガスを触媒の活性化の間に使用することによって達成される。脱気は液体を真空中でそれが沸騰するまでおくか又は望むオレフィンを酸素が最早置き換えられなくなるまで液体に泡立たせて通すことによつて容易に達成される。純粹なオレフィンは商業的に種々の等級で得られ例えは化学的に純粹な、研究に純粹な等級、又は重合体等級などで得られ、後者の2つは約99.7%を越えるそれらの高い純度のために好ましい（後者の二つは例えはMatheson, Division of Searle Medical Products, と Sun Co.から夫々入手可能である）。

一旦出願人の触媒が形成されれば、少なくとも^{わずかに}~~一つの過剰のオレフィン~~がいかなる脱活性化も防ぐ為に、そして望ましくは酸化段階の間に反応器の酸素がオレフィンをアクリル酸に酸化する化学量論量よりも多くない量で保持されることが好ましい。本発明の触媒を調製するにあたって触媒を

活性化上の
れている微粉碎された活性のバラジウムを密封された反応器中の水性媒体中に加え系をプロピレンガスでフラッシュし、混合物をプロピレン圧力下で次に触媒調製に望まれる温度に達するまで加熱しこの時間に再度酸素の非存在下でそして望ましくはややオレフィンの過剰の存在下で混合物をその温度で少なくとも30分間攪はんすることによつて都合よく達成できる。

触媒の調製の後プロピレンはプロピレンと酸素の混合物で置き換えられるが、好ましくは酸素は~~は~~触媒の脱活性化を避けるためにほぼ化学量論^{ければ遊離基禁止剤}で存在し、既に存在していなくとも表面活性剤系を液体媒体に加える。酸化反応が約1~10気圧の圧力で実施される。圧力は望むプロピレン変換率が達成される迄時々ガス混合物を更に加えることによって保たれる。酸素の代わりに空気を使用できるがこの場合はプロピレンの量はその比率に合わせて調製されなければならない。

触媒の活性化剤は好ましくはプロピレンであるがもし望まれるならばアリル水素及び3~6個の

毒するか又は変化させるかもしれないこれらの金属又は金属塩の存在が避けられるべきであることが理解される。例えは鉄、マンガン、銅、及びロジウム塩、クロライド、ベンゾキノン、ヘテロボリ酸の酸化した形のもの、並びに^{バラジウムを}バラジウムに酸化させるであろう他の全ての試薬がそうである。他のそのような嘗のあるそのような物質は決まり切ったやり方^{当業者が}で決定することができる。例えはこれにくわえて、アミン類、ヒドラジン、及びエチレンなどの物質が本発明の触媒を調製及び使用する時に害があり避けるべきことが見いだされている。しかもこの触媒を調製する為に水素を使用する試みは触媒が次にO₂プロピレン混合物に晒された時に爆発を生じ得るので避けるべきであることが分かった。

本発明の触媒は酸素のない大気中に保たれるのであれば、別々に調製されそして活性状態に保たれることが出来るが、より好都合には本発明はプロピレン酸化に使用されるのと同じ反応器中で調製が実施されることがよい。これは例えは市販さ

炭素原子を含有している他の軽オレフィン類、好ましくは酸化されるオレフィンに対応するものを代わりに使用することが出来る。最も好ましくはプロピレンの他にはブテン-1、ブテン-2、又はイソブチレンである。

オレフィン活性化触媒はその活性を、少なくとも小量の受け入れられるオレフィンが存在する限り長時間その活性を保つ。従つて、水溶液を通じてプロピレン/酸素又は空気反応混合物を常にまき散らすことによって反応を行なうことが有利であることが分かった。この方法によってプロピレンは過剰に保たれ、触媒は高度に活性のままでありそれによって高い選択性及び他の上記の利点を保つ。

酸化をバッチ式で実施するときは、反応媒体に対する触媒の比率は望ましくは反応体リットル当たりバラジウムの約0.05~約5.0グラム原子、好ましくは約0.1~1.0グラム原子の範囲である。例えは固定床反応器を使用する連続的な方法に於いては、反応は反応体の容量及び触媒との接触時

同を高収率及びここに記載した選択性を達成する一般に知られた方法で変化させることによって、効果的に実施できる。

一般にこの技術で当業者に知られている多くの種類の遊離基禁止剤を本発明の方法に使用できる。を減らすこととしてアセトンを形成することによるアクリル酸に対する良好な選択性はこれらの禁止剤の使用をプロピレンのアクリル酸への酸化のためのより優れた方法としている。これらの禁止剤の非存在下では選択性は典型的には約80~85%の範囲であるが、表1に示されるように、例えばBHTの導入は驚くべきことに選択性を約92~93%に増加させることが出来る。遊離基禁止剤は酸化の任意の時点で液体媒体に加えることができ、即ち活性化の前又は後である。

ブチル化ヒドロキシトルエン(BHT)に加えて、2,2'-メチレンビス(4-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、ヒドロキノン、亜鉛ジチオカルバメート及び亜鉛ジチオホスフェートなどの硫黄含有金属キレートの化合物を使用出来る。

次の実施例は本発明を説明するものである。

使用される遊離基禁止剤の量は一般に水性媒体1リットル当たり約0.001~1.0gの範囲であり、好ましくは約0.01~0.5gである。

実施例1~6

次の実施例1~6に於いて幾つかの反応が次の一般手順によって行なわれた。

炭素(イングルハードインダストリーズ)上の1gの10%パラジウム金属を85mlのフィッシャーポーターエロゾルチューブに加えた。次に30mlの脱気した蒸留水を加えフィッシャーポーターチューブを圧力マニュホールドにとりつけた。 BETの表に示した量を次に加えた。

混合物を純粋なプロピレンガス(研究純度等級)で50psiで3回フラッシュした。次に攪はんしながらこの純粋なプロピレンの50psi下に於いて望まれる活性化温度に達するまで混合物を少なくとも約40分間攪はんしそこで混合物を30分攪はんした。攪はんした混合物を次に望まれる反応温度にし、プロピレンを80%O₂/40%純粋C₃H₆の

組成を有するガス混合物で全圧100psig迄置き換えた。殆どの場合に反応は即座に進行し圧力が落ちた。全圧が80psigに達した時O₂/C₃H₆ガス混合物を全圧を100psigにするために入れた。これを実験の過程で必要がある度に繰り返した。測定した反応時間の後混合物を冷却しガスをとらえ分析しそして混合物をろ過した。触媒は有機及び水性の溶被の両方で洗って表面に保たれた少^量のアクリル酸を除いた。ろ液を標準のガスクロマトグラフィーで分析して生成物組成を決定した。

結果は反応条件のある種の変化とともに下の表1に示される。実施例のあるものにおいては示されている場合には触媒は先ず塩基で洗って市販製物からの残りのあらゆる痕跡量の塩素イオンをも除いた。

表題 1
触媒によるプロピレン酸化の速度及び選択性に対する過酸化鉄止剤の効果

実施例	触媒の 記載	BET 活性	反応 添加 温度	反応 温度	時間 (hr)	ガス消 費 psi	液体分析 GMC./l / wt%			アクリル酸製造					
							7tト7テ-ヒト	7トン	7クロイ	酢酸	7クリル酸	CO ₂	収率 モル g/l	選択性 %	実験速度 psi/Hr
1	10%Pd-C エンケルヘルト	0.0	65	65	4	149	0.88	2.77	0.70	1.32	37.83	2.5	37.8	87.0	37.3
							2.02	6.37	1.61	3.03	86.97				
2	10%Pd-C エンケルヘルト	0.0	65	65	4	142	0.42	2.35	0.31	1.38	31.31	2.3	31.3	87.5	35.5
							1.17	6.57	0.87	3.88	87.53				
3	10%Pd-C エンケルヘルト	0.1	65	65	4	149	0.48	0.88	0.24	1.94	44.84	2.45	44.8	92.7	37.3
							0.99	1.82	0.50	4.01	92.68				
4	10%Pd-C エンケルヘルト ヘンス処理形1	0.0	65	65	4	149	0.50	2.04	0.24	1.67	18.3	1.8	18.3	80.4	37.3
							2.20	8.97	1.05	7.34	80.43				
5	10%Pd-C エンケルヘルト ヘンス処理形1	0.1	65	65	4	149	0.47	1.02	0.23	1.56	22.18	2.6	22.2	87.2	37.3
							1.85	4.01	2.80	6.13	87.18				
6	10%Pd-C エンケルヘルト ヘンス処理形1	0.1	65	65	4	161	0.85	1.44	0.23	1.31	22.00	2.2	22.0	85.2	40.3
							3.23	5.57	0.89	5.07	85.17				

1 反応器がゆっくりとした漏れを生じて消費量（従ってガス消費量の速度）は実際より速かった。

実施例 7

反応を実施例3の手順に従って行なうが但し
プロピレンをイソブチレンに置き換えて主要生成
物としてメタクリル酸が得られた。

実施例 8

反応を実施例3の手順に従って行なうが但しブ
ロピレンをブテン-1に置き換えて主要生成物と
してクロトン酸が得られた。

出願人 サンテック インコーポレーテッド
サンリフティングカンパニー

代理人 弁理士 佐々井弥太郎

(他1名)

